

JP9278416 Biblio**esp@cenet**

PRODUCTION OF HIGH PURITY HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION

Patent Number: JP9278416
Publication date: 1997-10-28
Inventor(s): MATSUMOTO TOSHINORI; YAMADA MANABU
Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
Requested Patent: ㊦ JP9278416
Application Number: JP19960092553 19960415
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B15/013; B01D9/02; B01D9/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase purity by bringing a hydrogen peroxide soln. into contact with a specified ion exchange resin layer, cooling to precipitate a solid phase and then fusing the separated solid phase.

SOLUTION: A hydrogen peroxide soln. containing 10 to 70wt.% hydrogen peroxide is brought into contact with at least two kinds of resin layers at ≤ 30 deg.C. These resin layers are prepared by selecting from a cation exchange resin having a SO_3H group as an ion exchange group, an anion exchange resin having carbonate or bicarbonate of quaternary ammonium groups, and a mixture of a cation exchange resin and an anion exchange resin with 3:97 to 97:3 mixing ratio. Then the hydrogen peroxide soln. is concentrated or diluted to control the concn. of hydrogen peroxide to 45.2 to 61.2wt.%. Then, if necessary, a seed crystal is added by 0.5 to 1g per 1L hydrogen peroxide soln., and the obtd. soln. is cooled to -0.5 to -56.1 deg.C to precipitate a solid phase. The solid phase is separated from the liquid phase and then fused.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278416

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 15/013			C 0 1 B 15/013	
B 0 1 D 9/02	6 0 1		B 0 1 D 9/02	6 0 1 A
	6 0 2			6 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-92553

(22) 出願日 平成8年(1996)4月15日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 松本 年視

茨城県鹿島郡神栖町東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 山田 学

茨城県鹿島郡神栖町東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社鹿島工場内

(54) 【発明の名称】 高純度過酸化水素水溶液の製造法

(57) 【要約】

【課題】 高純度の過酸化水素水溶液を提供する。

【解決手段】 過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂層、アニオン交換樹脂層およびカチオン交換樹脂／アニオン交換樹脂混合層の少なくとも2種の互いに異なる層と接触させた後、過酸化水素濃度を少なくとも45重量%の濃度に調製し、 -0.5°C ～ -56.1°C の温度で冷却して固相を析出させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】10～70重量%の過酸化水素を含有する過酸化水素水溶液を、カチオン交換樹脂層、アニオン交換樹脂層、およびカチオン交換樹脂／アニオン交換樹脂混合層からなる群から選ばれた少なくとも2種の互いに異なる層と接触せしめた後、過酸化水素濃度を少なくとも45.2重量%の濃度に調整し、これを-0.5℃～-56.1℃の温度で冷却して固相を析出せしめ、得られた固相を融解することを特徴とする過酸化水素水溶液の製造法。

【請求項2】カチオン交換樹脂は交換基として SO_3H 基を有するカチオン交換樹脂である請求項1記載の過酸化水素水溶液の製造法。

【請求項3】アニオン交換樹脂は交換基として第4級アンモニウム基を有するアニオン交換樹脂であって、かつ該基は炭酸塩または重炭酸塩の形である請求項1記載の過酸化水素水溶液の製造法。

【請求項4】冷却して固相を析出せしめる際の過酸化水素水溶液は、45.2～61.2重量%の過酸化水素を含有する過酸化水素水溶液である請求項1記載の過酸化水素水溶液の製造法。

【請求項5】過酸化水素水溶液を冷却して固相を析出せしめる際の固相の生成速度が18～150g/リットル・原料過酸化水素水溶液・hrである請求項1記載の過酸化水素水溶液の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカチオン性不純物、アニオン性不純物、有機不純物を含む過酸化水素水溶液を精製し、極めて高純度な過酸化水素水溶液を得る方法に関する。本発明により精製された高純度の過酸化水素水溶液は半導体分野で使用される。

【0002】

【従来の技術】現在、過酸化水素水溶液は主にアントラキノンの自動酸化法により製造されている（以下、アントラキノン法と記すことがある）。この方法は一般に、2-アルキルアントラキノンに有機溶媒中で水素化触媒の存在下で水素化して、対応するアントラヒドロキノンとし、触媒を分別後、酸素または空気により酸化してアントラヒドロキノンに再生するとともに過酸化水素を生成させ、生成した過酸化水素を水で抽出することによって粗過酸化水素水溶液を得る。得られた過酸化水素水溶液は減圧蒸留、精留することによって精製および濃縮される。その後、場合によっては水で所定濃度に希釈され、一般には約20～70重量%の過酸化水素を含む水溶液とされる。

【0003】このような方法により製造された過酸化水素水溶液には、製造装置や貯蔵装置からの溶出、安定剤の添加などによって約5ppb～約10ppm程度の種々のカチオン、および約10ppb～約10ppm程度

の種々のアニオン、さらにはアントラキノン法で使用される有機物質、またはそれらの変質物の混入などにより全有機炭素量として10ppm～数100ppm程度の有機不純物が含まれている。

【0004】一方、過酸化水素水溶液は従来から反応試剤、漂白、化学研磨などの分野で広く利用されてきた。近年、半導体製造の分野でウェハーの洗浄、エッチングなどの分野への過酸化水素水溶液の利用が増大し、これに伴って極めて高純度の過酸化水素水溶液が要求されている。

【0005】過酸化水素水溶液の精製法としては、一般にカチオン交換樹脂を用いてカチオン性不純物を除去する方法やアニオン交換樹脂を用いてアニオン性不純物を除去する方法、吸着剤を用いて有機不純物を除去する方法、またこれらの方法を組み合わせてカチオン性不純物、アニオン性不純物、有機不純物を除去する方法が知られている。

【0006】例えば特開平1-17105号公報には重炭酸塩型または炭酸塩型アニオン交換樹脂を用い、水中の解離指数 pK_a が5以下の酸またはその塩を、連続的または反連続的に添加しつつアニオン性不純物を除去することが記載されている。

【0007】米国特許第5268160号明細書には過酸化水素水溶液をスチレン重合体のような吸着樹脂と接触させて有機不純物を除去する方法が記されている。特開昭63-156004には過酸化水素水溶液をハロゲン含有多孔性樹脂と接触させることにより有機不純物を除去する方法が記されている。

【0008】また、米国特許第4999179号明細書には、カチオン交換樹脂層、ハロゲン含有多孔性樹脂層、アニオン交換樹脂層の順、または、ハロゲン含有多孔性樹脂層、カチオン交換樹脂層、アニオン交換樹脂層の順、または、ハロゲン含有多孔性樹脂層、カチオン交換樹脂／アニオン交換樹脂の混合層の順で過酸化水素を接触処理し、カチオン性不純物、アニオン性不純物、有機不純物を除去することが記されている。

【0009】しかしながら、前記したような従来方法による精製では、カチオン性不純物、あるいはアニオン性不純物は所望される不純物濃度を達成することはできるが、カチオン性不純物、アニオン性不純物および有機不純物のすべてを所望される濃度、すなわちカチオン性不純物が0.5ppb以下、アニオン性不純物が10ppb以下で、かつ有機不純物は全有機炭素量として3ppm以下を満足する高純度の過酸化水素水溶液を得ることは極めて困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は過酸化水素水溶液中の不純物を高い除去効率で、かつ安全に除去し、高純度の過酸化水素水溶液を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、10～70重量%の過酸化水素を含有する過酸化水素水溶液を、カチオン交換樹脂層、アニオン交換樹脂層、およびカチオン交換樹脂／アニオン交換樹脂混合層からなる群から選ばれた少なくとも2種の互いに異なる層と接触せしめた後、過酸化水素濃度を少なくとも45.2重量%の濃度に調整し、これを-0.5℃～-56.1℃の温度で冷却して固相を析出せしめ、得られた固相を融解することを特徴とする高純度過酸化水素水溶液の製造法である。

【0012】

【発明の実施の態様】本発明の方法において、原料過酸化水素水溶液は少なくとも10～70重量%の過酸化水素を含有する過酸化水素水溶液が用いられる。特に好ましくは20～60重量%の過酸化水素を含有する過酸化水素水溶液である。

【0013】本発明において、原料過酸化水素水溶液は、カチオン交換樹脂層、アニオン交換樹脂層、およびカチオン交換樹脂／アニオン交換樹脂混合層からなる群から選ばれた少なくとも2種の互いに異なる層と接触し精製される。これら樹脂層の配列順序に特に制限はないが、最終的にアニオン交換樹脂、またはカチオン交換樹脂／アニオン交換樹脂混合層と接触させることが好ましい。

【0014】本発明において使用されるカチオン交換樹脂としては、イオン交換基として SO_3H 基を有するものが使用されるが、強酸性でかつ架橋性の高い樹脂が好ましい。このようなカチオン交換樹脂は例えば、オルガノ（株）製、商品名；アンバーライト200C、アンバーライト200CT、アンバーライト252や三菱化学（株）製、商品名；ダイヤイオンのPKシリーズ（例えばPK224、PK228）などが挙げられる。

【0015】カチオン交換樹脂層に過酸化水素水溶液を接触せしめる温度は、約30℃以下、好ましくは-10～20℃の範囲が好ましい。30℃を超えるとイオン交換基（ SO_3H 基）が溶出する割合が増えるので好ましくない。

【0016】また本発明において使用されるアニオン交換樹脂としては、強塩基性であり、かつ架橋性の高い樹脂であることが好ましい。このようなアニオン交換樹脂は、第4級アンモニウム基を有する強塩基性樹脂、第3級アンモニウム基を有する弱塩基性樹脂またはビニルピリジン系樹脂であることができるが、好ましくは第4級アンモニウム基を有する強塩基性樹脂であり、特に好ましくは第4級アンモニウム基の炭酸塩または重炭酸塩を有する樹脂である。

【0017】このようなアニオン交換樹脂は、例えば、オルガノ（株）製、商品名；アンバーライトのIRAシリーズ（例えば、IRA-900、IRA-904）、三菱化学（株）製、商品名；ダイヤイオンのPAシリーズ（例えば、PA316、PA318）などが挙げられ

る。

【0018】アニオン交換樹脂層に過酸化水素水溶液を接触せしめる温度は、約10℃以下、好ましくは-10℃から5℃の範囲が適当である。10℃を超えると過酸化水素が分解し易くなるので好ましくない。

【0019】たまカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合層を用いる場合は両者の容積比を3：97～97：3となるように混合して使用することが好ましい。

【0020】本発明において、カチオン交換樹脂層、アニオン交換樹脂層およびカチオン交換樹脂／アニオン交換樹脂混合層と接触処理後の過酸化水素水溶液は、そのまま、または必要に応じて、濃縮、希釈して少なくとも45.2重量%の濃度に調製して固相の析出操作を行う。

【0021】固相の析出操作は少なくとも45.2重量%の過酸化水素を含む過酸化水素水溶液として使用される。61.2重量%を超える濃度の過酸化水素を含む過酸化水素水溶液を用いると、過酸化水素水溶液の精製には効果があるが、過酸化水素の結晶、すなわち100重量%の過酸化水素が結晶として析出するため、取り扱いが困難となる。45.2～61.2重量%の過酸化水素を含む過酸化水素水溶液を使用すると、過酸化水素の水和物が結晶として析出するため、取り扱い上安全で好ましい。

【0022】一方、45.2重量%未満の濃度の過酸化水素を含む過酸化水素水溶液の場合には固相として水の結晶が析出するので、固相の析出操作においては過酸化水素水溶液の精製には効果はない。

【0023】固相の析出に当たっては、析出する固相と同じ過酸化水素濃度を有する固相を種結晶として添加することが好ましい。種結晶の添加はごく少量でよく、1リットルの原料過酸化水素水溶液に対して0.5～1g程度でよい。種結晶を添加する際の温度は、原料過酸化水素水溶液濃度における凝固点温度よりも低い温度で、かつその温度差は小さいことが好ましい。不純物をより効果的に除去するには、その温度差を5℃以内とするのがより好ましい。

【0024】固相を析出させる際の固相の生成速度は小さくすることが好ましい。固相の生成速度が小さいほど、固相に含まれる不純物の量が少なくなり、精製効果は高くなる。しかし、固相の生成速度がある一定以下になると、Fe、Crなどの金属不純物が固相に含まれ易くなり、その濃度が増加する傾向が見られる。また、製造設備の容量が同じである場合、固相の生成速度を小さくすると単位時間当たりの生産量が少なくなり、工業的観点から好ましくない。

【0025】他方、固相の生成速度が大きくなると単位時間当たりの生産量は上がるが、不純物の除去効率が低下し好ましくない。これらのことから、固相の生成速度は18～150g／リットルー原料過酸化水素水溶液・

hrとすることが好ましく、より好ましくは60~150g/リットル—原料過酸化水素水溶液である。

【0026】生成した固相は液相と分離される。生成した固相を液相から分離する方法はいかなる方法を用いても構わないが、液相には不純物が濃縮されているので、これが固相に付着するような方法は好ましくない。一般的には遠心脱水機による分離方法が好適である。

【0027】また、液相から分離して得られる生成した固相を、高純度の過酸化水素水溶液で洗浄することにより、固相に付着した母液を除去することも効果的である。

【0028】本発明において原料として使用する過酸化水素水溶液は、アントラキノン法により製造されたものが好適であるが、アントラキノン法による過酸化水素水溶液に限らず、その他の方法で製造されたものでもよい。

【0029】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0030】金属不純物の測定は、Caはフレイムレス原子吸光法、それ以外は、ICP-MS (Inductively coupled plasma Mass spectrometry) 法による。

【0031】アニオン性不純物はイオンクロマト法によって測定した。原料と有機不純物は全有機炭素計を用いて全有機炭素量として測定した。なお、原料として使用した過酸化水素水溶液中の不純物は、精製水で31重量%に希釈して測定した。

【0032】実施例1

原料過酸化水素水溶液を精製水で31重量%に希釈した後、1000ml/hrで、カチオン交換樹脂充填カラム、アニオン交換樹脂充填カラム、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合物が充填されたカラムに、この順序で通液した。各充填カラムは、それぞれ内径20mmφのフッ素樹脂製カラム管に20mlずつイオン交換樹脂を充填して作成した。ここで使用したカチオン交換樹脂は商品名；ダイヤイオンPK228LH（三菱化学（株）製）、アニオン交換樹脂は商品名；ダイヤイオンPA318HCO₃（三菱化学（株）製）であり、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との混合層にはダイヤイオンPK228LHとダイヤイオンPA318HCO₃を容積比1：1で充分混合した樹脂混合物を使用した。

【0033】次いで、得られた過酸化水素水溶液を、55重量%まで濃縮し内容積2Lのステンレス製容器の中に2200gを原料として入れ、攪拌しながら水溶液を-53℃まで冷却した後、過酸化水素水和物結晶を種結晶として約0.5g添加し、当該過酸化水素水溶液中に過酸化水素水和物結晶を少量析出せしめた。さらに固相の生成速度を60g/リットル—原料過酸化水素水溶液

・hrに調節し、水溶液の温度が-54.5℃になるまで冷却を続けた。次いで固相と液相の混在する過酸化水素水溶液をバスケット型の遠心脱水機にいれて一部の結晶を融解させながら固相と液相を分離する操作を行った。得られた固相を融解し、48.8重量%の過酸化水素を含む過酸化水素水溶液550gを得た。

【0034】精製後の不純物含有量は第1表に示した如くであり、カチオン性不純物0.5ppb以下、アニオン性不純物10ppb以下、有機不純物は全有機炭素量として3ppm以下が達成された。

【0035】実施例2

原料過酸化水素水溶液を精製水で31重量%に希釈した後、1000ml/hrで、カチオン交換樹脂充填カラム、アニオン交換樹脂充填カラムに、この順序で通液した。各充填カラムは、それぞれ内径20mmφのフッ素樹脂製カラム管に20mlずつイオン交換樹脂を充填して作成した。ここで使用したカチオン交換樹脂は商品名；ダイヤイオンPK228LH（三菱化学（株）製）、アニオン交換樹脂は商品名；ダイヤイオンPA318HCO₃（三菱化学（株）製）である。

【0036】次いで、得られた過酸化水素水溶液を、55重量%まで濃縮し内容積2Lのステンレス製容器の中に2200gを原料として入れ、攪拌しながら水溶液を-53℃まで冷却した後、過酸化水素水和物結晶を種結晶として約0.5g添加し、当該過酸化水素水溶液中に過酸化水素水和物結晶を少量析出せしめた。さらに固相の生成速度を60g/リットル—原料過酸化水素水溶液・hrに調節し、水溶液の温度が-54.5℃になるまで冷却を続けた。続いて固相と液相の混在する過酸化水素水溶液をバスケット型の遠心脱水機にいれて一部の結晶を融解させながら固相と液相を分離する操作を行った。得られた固相を融解し、48.8重量%の過酸化水素を含む過酸化水素水溶液550gを得た。

【0037】精製後の不純物含有量は第1表に示した如くであり、カチオン性不純物0.5ppb以下、アニオン性不純物10ppb以下、有機不純物は全有機炭素量として3ppm以下が達成された。

【0038】実施例3

固相の生成速度を18g/リットル—原料過酸化水素水溶液・hrとした他は実施例1と同様の操作で精製を行った。精製後の不純物含有量は第1表に示した如くであり、カチオン不純物0.5ppb以下、アニオン不純物10ppb以下、有機不純物は全有機炭素量として3ppm以下が達成された。

【0039】比較例1

実施例1で使用したと同様の原料過酸化水素水溶液を精製水で31重量%に希釈した後、1000ml/hrで、カチオン交換樹脂充填カラム、アニオン交換樹脂充填カラム、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合物が充填されたカラムに、この順序で通液した。イオン

交換充填カラムは実施例1と同じものを用いた。

【0040】精製後の不純物含有量は第1表に示した如くであり、カチオン性不純物0.5ppb以下、アニオン性不純物10ppb以下は達成されたが、有機不純物は全有機炭素量として3ppm以下を達成できなかった。

【0041】比較例2

実施例1で使用したと同様の原料過酸化水素水溶液を精製水で31重量%に希釈した後、1000ml/hrで、カチオン交換樹脂充填カラム、アニオン交換樹脂充填カラム、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合物が充填されたカラムに、この順序で通液した。イオン交換充填カラムは実施例1と同じものを用いた。その後、得られた過酸化水素水溶液を吸着樹脂充填カラムに通液せしめることにより有機物を吸着除去する操作を行った。吸着樹脂充填カラムは内径10mmφのフッ素樹脂性カラム管に吸着剤としてブロム化スチレンージビニ

ルベンゼン共重合体の多孔性樹脂で商品名：セパビーズSP207（三菱化学（株））を10ml充填して作成した。

【0042】精製後の不純物含有量は第1表に示した如くであり、カチオン性不純物0.5ppb以下、アニオン性不純物10ppb以下は達成されたが、有機不純物は全有機炭素量として3ppm以下を達成できなかった。

【0043】比較例3

固相の生成速度を300g/リットルー原料過酸化水素水溶液・hrとした他は実施例1と同様の操作で精製を行った。精製後の不純物含有量は第1表に示した如くであり、カチオン不純物0.5ppb以下、アニオン不純物10ppb以下は達成されたが、有機不純物は全有機炭素量として3ppm以下を達成できなかった。

【0044】

【表1】

第1表 過酸化水素水溶液中の不純物（単位：ppb）

	Al	Fe	Ni	Cr	Cl	SO ₄	TOC (*)
原料	79	6	0.6	1.5	8	8	20
実施例1	0.1	0.09	0.08	0.04	3	5	0.6
実施例2	0.4	0.2	0.09	0.08	5	5	0.6
実施例3	0.09	0.1	0.07	0.05	4	6	0.8
比較例1	0.08	0.09	0.07	0.04	8	2	8
比較例2	0.08	0.1	0.07	0.05	8	2	5
比較例3	0.09	0.08	0.1	0.05	8	7	4

(*) TOCの単位はppm

【0045】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば過酸化水素水溶液中のカチオン性およびアニオン性金属不

純物、ならびに有機不純物を十分に低濃度にまで除去することができ、高純度の過酸化水素水溶液を提供することができる。